10,522573 PCI/JP03/09491 CT/PTO 28 JAN 2005 25,0703

# 本 国 特 許 庁 JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED 1 5 AUG 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application: 日

2002年 7月29日

出願番号 Application Number:

特願2002-219288

[ ST.10/C ]:

[JP2002-219288]

出 願 人 Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月27日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office



# 特2002-219288

【書類名】

特許願

【整理番号】

324-02265

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

. HO1L 35/14

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総

合研究所つくばセンター内

【氏名】

山口 栄雄

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総

合研究所つくばセンター内

【氏名】

岩村 保雄

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総

合研究所つくばセンター内

【氏名】

山本 淳

【特許出願人】

【識別番号】

301021533

【氏名又は名称】

独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】

吉川 弘之

【電話番号】

0298-61-3280

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物熱電変換材料

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式: $A1_zGa_yIn_xM_uR_vD_wN_s$  (式中、Mは遷移元素、Rは希土類元素及びDは第IV族または第II族元素からそれぞれ選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0\le z\le 0$ . 7、 $0\le y\le 0$ . 7、0.  $2\le x\le 1$ . 0、 $0\le u\le 0$ . 7、 $0\le v\le 0$ . 0 5、 $0\le w\le 0$ . 2及び0.  $9\le s\le 1$ . 1 の範囲であって、かつx+y+z=1である。)で表され、100 C以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が $50\mu V/K$ 以上、電気抵抗率が $10^{-3}$   $\Omega$  m以下であることを特徴とする窒化物熱電変換材料。

【請求項2】 Mが、Ni、Fe、Co及びMnから選ばれる少なくとも一種の元素である請求項1に記載の窒化物熱電変換材料。

【請求項3】 Rが、Gd、Sc、Sm及びTbから選ばれる少なくとも一種の希土類元素である請求項1に記載の窒化物熱電変換材料。

【請求項4】 Dが、Ge、Si、Mg及びZnから選ばれる少なくとも一種の元素である請求項1に記載の窒化物熱電変換材料。

【請求項5】 ウルツ鉱型結晶構造を有する少なくとも一つを含むものである請求項1~4のいずれか1項に記載の窒化物熱電変換材料。

【請求項6】 アモルファス構造を有する少なくとも一つを含むものである 請求項1~4のいずれか1項に記載の窒化物熱電変換材料。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、高いゼーベック係数及び低い電気抵抗率を有する窒化物熱電変換 材料に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

清掃工場等におけるごみ焼却、原子力発電、自動車のエンジンなどから発生する熱エネルギーの大部分は、他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄

されている。これらの大気中に廃棄されている熱エネルギーを電気エネルギーに 直接変換する熱電変換は、エネルギー効率の向上に極めて有効な手段である。こ の熱電変換法は、ゼーベック効果を利用したものである。この方法では、場所を 取る発電設備は全く必要でなく、ガスの放出もない。温度差さえ存在すれば、原 理的には、特別なメンテナンスも必要なく、半永久的に使用できることから、コ ストの面でも有効である。

#### [0003]

このように、熱電発電は、エネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待 されているが、これを実用化させるには、高い熱電変換効率を有する熱電材料が 必要である。

ところで、熱電材料の性能は、次の式(1)で表される性能指数または式(2)で表される出力因子で定義される。

#### 式(1)

性能指数=[ゼーベック係数(V/K)]<sup>2</sup>/ ([抵抗率(Ωm)]・[熱伝導率(W/mK)]) 式 (2)

| 出力因子= [ゼーベック係数(V/K)] <sup>2</sup>/ [抵抗率(Ωm)]

# [0004]

一般に、熱電材料は、性能指数が高いほど熱電変換効率が高くなり、性能指数の絶対値は、通常金属では $10^{-6}$  K $^{-1}$  程度、半導体では $10^{-5}$  程度で、最適化された熱電材料では $10^{-4}$  K $^{-1}$  から $10^{-3}$  K $^{-1}$  のオーダーとなる。同様に、出力因子は $10^{-5}$  W/m K $^2$  から $10^{-3}$  W/m K $^2$  のオーダーで発電利用が可能になる。また、高温の熱を利用するため、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料が必要となる。

# [0005]

現在、熱電変換材料としてBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>やPbTeが用いられているが、熱電変換効率は5%前後と小さく、使用温度も前者で200℃程度、後者でも400℃程度であり、高温の熱源には適用できない。さらに、大気中等では酸化による特性低下が起こるため、不活性ガスにより密閉する等の処置が必要とされている。さらに、両者とも、環境に負荷を与える毒性元素を含んでいることも、広く応

用に期するには限界がある。そこで、これら問題点を克服できる熱電変換用材料の開発が要望されている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の技術における上記した実状に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、毒性の少ない元素により構成され、耐熱性及び化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有する熱電変換材料を提供することにある

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記のような熱電変換材料の現状に鑑みて種々の研究を重ねた結果、遷移元素、希土類元素、A1、Ga、In及びNを構成元素として含む特定組成の窒化物熱電材料が、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を有するものであり、熱電変換材料として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008]

すなわち、本発明の窒化物熱電変換材料は、

-般式: Al<sub>z</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>x</sub>M<sub>u</sub>R<sub>v</sub>D<sub>w</sub>N<sub>s</sub>

(式中、Mは遷移元素、Rは希土類元素及びDは第 I V族または第 I I 族元素からそれぞれ選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0 \le z \le 0$ . 7、 $0 \le y \le 0$ . 7、0.  $2 \le x \le 1$ . 0、 $0 \le u \le 0$ . 7、 $0 \le v \le 0$ .  $0 \le w \le 0$ .  $0 \le w \le 0$ . 2及び0.  $9 \le s \le 1$ . 1の範囲であって、かつx + y + z = 1である。)で表され、100 C以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が $50 \mu V/K$ 以上( $-50 \mu V/K$ 以下)、電気抵抗率が $10^{-3} \Omega$  m以下であることを特徴とするものである。

[0009]

また、本発明の窒化物熱電変換材料は、上記一般式において、MがNi、Fe、Co及びMnから選ばれる少なくとも一種の元素であるもの、RがGd、Sc、Sm及びTbから選ばれる少なくとも一種の希土類元素であるもの、または、

DがGe、Si、Mg及びZnから選ばれる少なくとも一種の元素であるものが 好ましい。

さらに、本発明の窒化物熱電変換材料は、上記一般式で表される組成からなり、 ウルツ鉱型結晶構造を有するか、またはアモルファス構造を有することが好ま しい。

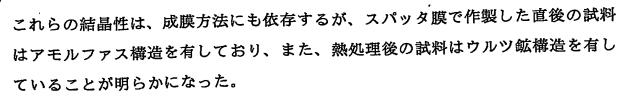
#### [0010]

## 【発明の実施の形態】

# [0011]

## [0012]

本発明の窒化物熱電変換材料は、ウルツ鉱構造あるいはアモルファス構造を有するものである。この点を明確にするために、後述する実施例1で得られた窒化物熱電材料についてのX線回折パターンを図1に示す。図1において、32°近傍に見られる回折ピークは、ウルツ鉱型結晶構造に対応するものであり、それ以外のピークは基板からの回折ピークである。



[0013]

また、図2において、(a)は後述する実施例1のA1InN試料のEDX分析パターンであり、(b)がA1GaInN試料のEDXパターンである。これらの組成分析により、A1、Ga、Inなどが主要な構成元素であることが分かる。より高感度な検出器を用いることで、同様の手法を用いて窒素に対応するピークの定量も可能である。

[0014]

上記特定の組成比を有する本発明の窒化物熱電変換材料は、100 C以上の温度で、絶対値が $50\mu$  V/K以上( $-50\mu$  V/K以下)のゼーベック係数と $10^{-3}$   $\Omega$  m以下の電気抵抗率を有するものであって、N型の電気伝導を示し、ゼーベック係数は負である。このように高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を同時に有することにより、高い熱電変換効率を発揮することができる。さらに、その窒化物熱電変換材料は、耐熱性、化学的耐久性等の優れており、毒性元素の少ない元素により構成されており、熱電変換材料として実用性の高いものである。

[0015]

本発明の窒化物熱電材料の製法は、原料物質を所定の分量で供し、1) アルゴンおよび窒素中でスパッタする、あるいは2)所定の原料を所定の分量で供することにより得ることができる。

その原料物質としては、薄膜作製を目的とする窒化物熱電材料を形成し得るものであれば特に限定されず、金属単体、窒化物等を用いることができる。例えば、 $Ga源としては、<math>Ga金属、GaN、トリメチルガリウム((CH_3)_3Ga)$ 、トリエチル $Ga、塩化<math>Ga(GaCl_2)$ 等を使用でき、希土類源として、窒化物、例えば、窒化ガドリニウム(GdN)、トリメチルGd等を使用できる。また、窒化物熱電材料の構成元素を二種以上含む化合物を原料物質として使用してもよい。

[0016]

窒化物熱電材料の薄膜作製手段はとくに限定されず、スパッタ法、有機金属気相成長法、分子線エピタキシ法などの公知の薄膜形成法を採用できる。また、成膜時間及び温度については、目的とする窒化物熱電材料の薄膜が形成される条件であれば特に限定されないが、例えば、50~1100℃程度で、30分~3時間程度で製膜することが好ましい。さらに、生成する窒化物熱電材料中の窒素量は、成膜時の窒素ガス分圧、成膜温度等により適宜制御することができる。

#### [0017]

また、本発明の窒化物熱電材料は、薄膜することが特性発現の本質ではないことから、試料形態は特に薄膜に限られるものではなく、GaN、A1N、InN等や金属単体元素の原料粉末を所定量秤量し、高温において合金化して焼結する等の方法で作成したバルク体でも同様に熱電材料として有用である。

#### [0018]

本発明の窒化物熱電材料を熱電変換材料として用いた熱電変換素子の一例の模式図を図3に示す。熱電変換素子の構造は、公知の熱電変換素子と同様であり、 高温部用基板1、低温部用基板2、P型熱電変換材料3、N型熱電変換材料4、 電極5、導線6等により構成される熱電変換素子において、本発明の窒化物熱電 材料をN型熱電変換素子として用いればよい。

### [0019]

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実 施例によって何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

A1源として金属A1、In源として金属Inを用いて、直径130mmのA1ターゲット上に、被服率5%のIn金属シートを置き、アルゴン:窒素ガス=1:1で、高周波スパッタ法によりA1InNを作製した。成膜時間は3時間、成膜温度は80Cとした。得られた窒化物熱電材料は、 $A1_{0.50}$ In0.50In0.50In0.50In0.50In0.50In0.50

得られた窒化物熱電材料の100~700℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフを図4に示す。図4から、この窒化物熱電材料が、100~7

O O ℃の温度範囲において、絶対値が 5 O μ V / K 以上のゼーベック係数を示す ことがわかる。

さらに、その窒化物熱電材料について、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図5に示す。図5から、該窒化物熱電材料の電気抵抗率は、温度の上昇に伴って減少する半導体的挙動を示し、700℃では、10<sup>-4</sup>Ωmという低い値となることがわかる。

[0020]

#### 実施例2

得られた窒化物熱電材料の $100\sim700$ ℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフを、図6に示す。図6によると、この窒化物熱電材料が、 $100\sim700$ ℃の温度範囲において、絶対値が $50\mu$  V/K以上のゼーベック係数を示すことがわかる。

さらに、その窒化物熱電材料について、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図7に示す。図7から、該窒化物熱電材料の電気抵抗率は、温度の上昇に伴って減少する半導体的挙動を示し、700℃では、実施例1と同様に10<sup>-4</sup> Ωmという低い値となることがわかる。

[0021]

構成元素の数が増えることは、電気的特性のみならず、熱伝導率にも影響を与える事が予想される。すなわち、SiやGe等の単元素半導体に比べ、SiとGe0、Ge0 Ge0、Ge0 Ge0 Ge0

[0022]

実施例3~6

原料として用いる遷移元素化合物を、表1に示す化合物に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、一般式:  $A_{0.29}^{Ga}$ 0.0 $1^{In}$ 0.70 $^{M}$ 0.20 $^{N}$ 1.0で表される窒化物熱電材料を作製した。式中、Mは遷移金属(Ni、Fe、Co、Mn)の少なくとも一種類を含むものである。

得られた各窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表1に示す。

[0023]

### 【表1】

	一般式: Al <sub>0.29</sub> Ga <sub>0.01</sub> In <sub>0.70</sub> M <sub>0.20</sub> N <sub>1.0</sub>					
実施例	遷移元素 M	ゼーベック係数	電気抵抗率	測定温度		
No.	種類及び原料	(μV/K)	(10-4Ωm)	(℃)		
3	Ni	-100	5.1	600		
4	. Fe	-70	5.5	600		
5	Co	-75	6	600		
6	Mn	-80	4.5	600		

[0024]

### 実施例 7~22

原料として用いる希土類元素を表2に示す元素に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、一般式: $A_{0.29}^{Ga}_{0.01}^{In}_{1n}_{0.70}^{R}_{0.05}^{N}_{1.0}^{N}_{0.05}^{N}_{1.0}^{N}_{0.05$ 

[0025]

得られた各窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表2に示す。



<b>一般式:</b> Al <sub>0.29</sub> Ga <sub>0.01</sub> In <sub>0.70</sub> R <sub>0.05</sub> N <sub>1.0</sub>				
実施例 .	遷移元素 R	ゼーベック係数	電気抵抗率	測定温度
No.	種類及び原料	(μV/K)	(10-4Ωm)	(°C)
7	Gď	-110	2.0	700
8	Sc	-80	3.5	600
9	Y	-83	31	600
10	La	-81	50	500
11	Ce	-74	84	500
12	Pr	-69	65	500
13	Nd	-51	87	500
14	Sm	-88	2.5	700
15	Eu	-42	35	500
16	Tb	-101	1.6	700
17	Dy	-98	3.4	700
18	Ho	-64	14	500
19	Er	-46	36	500
20	Tm	-67	85	600
21	Yb	-66	45	500
. 22	Lu	-56	43	500

# [0026]

これらの希土類元素を添加した全ての実施例において、伝導型はN型となった。なかでも、Gd、Sc、Sm、Tbにおいては低い抵抗率と高いゼーベック係数を同時に満たしており、熱電変換材料としての利用が可能である。また、これらの希土類添加組成では、実施例2と同様の理由から、混晶化の効果により熱伝導率の低減が期待でき、性能指数の向上が期待できる。

### [0027]

### 実施例23~26

原料として用いるIV族またはII族元素を、表3に示す元素に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、一般式: $A_{0.29}^{Ga}_{0.01}^{In}_{1n}_{0.70}^{D0}_{0.01}^{In}_{0.70}^{D0}_{0.01}^{N}_{1.0}^{N}_{0.00}^{T}_{0.00$ 

得られた各窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表3に示す。

[0028]

【表3】

	一般式: Al <sub>0.29</sub> Ga <sub>0.01</sub> In <sub>0.70</sub> D <sub>0.01</sub> N <sub>1.0</sub>					
実施例 .	元素 D	ゼーベック係数	電気抵抗率	測定温度		
No.	種類及び原料	(μV/K)	(10-4Ωm)	(℃)		
23	Ge	-96	31	600		
24	Si	-85	56	600		
25	Mg	-47	96	600		
26	Zn	-51	85	600		

[0029]

実施例27~30

一般式 $A_{z}G_{0.01}I_{x}N_{1.0}$ で表される窒化物熱電材料を作製した

得られた各窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果 を表4に示す。

【表4】

一般式: Al <sub>z</sub> Ga <sub>0.01</sub> In <sub>x</sub> N <sub>1.0</sub>				
実施例 .	組成比 X、Z	ゼーベック係数	電気抵抗率	測定温度
No.		(μV/K)	(10-4Ωm)	(°C)
27	x=0.4, z=0.59	-121	51	700
28	x=0.5, $z=0.49$	-96	10	700
29	x=0.7, $z=0.29$	-8.8	3.5	7,00
比較例 1	x=0, z=0.99	N.A.	1000	700

[0030]

実施例27、28及び29を比較すると、Inの組成比率が大きくなるに従い、ゼーベック係数、抵抗率が減少する傾向を示している。このことはInの増加が電子濃度を増加させていることを意味する。N型伝導はInの導入による欠陥発生が原因と考えられるため、Inの組成xを調整することで、最適な特性を持つ材料を実現できることが分かる。

[0031]

また、本発明の窒化物熱電材料の有効性を示すため、本発明で指定する範囲外の組成を持つ試料を作製し、同様に評価を行った結果を比較例 1 として示した。比較例 1 では、I n の組成がx=0 であり、この場合、抵抗は0. 1  $\Omega$  m、ゼーベック係数はノイズのため測定不能であった。比較例 1 のものは、実施例 2 7  $\sim$  2 9 のものよりも 1 桁以上抵抗率が大きく、熱電変換材料としての利用に適していないことが分かる。

[0032]

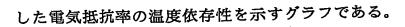
#### 【発明の効果】

本発明によれば、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を有し、耐熱性及び化学的安定性等に優れた窒化物熱電材料が提供される。この窒化物熱電材料は、従来の金属間化合物材料では不可能であった、高温における熱電変換材料として有用なものである。

そこで、本発明の窒化物材料を熱電変換システム中に組み込むことにより、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーを有効に利用することが可能になると期待される。

# 【図面の簡単な説明】

- 【図1】 実施例1で得られた窒化物熱電材料のX線回折パターン図である。
- 【図2】 a)は実施例1のA1InN試料のEDX分析パターンであり、
- (b) はAlGaInN試料のEDXパターンである。
- 【図3】 本発明の窒化物熱電材料を熱電変換材料として用いた熱電変換素 子の一例の模式図である。
- 【図4】 実施例1で得られた窒化物熱電材料の100~700℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。
- 【図5】 実施例1で得られた窒化物熱電材料を、直流四端子法により測定 した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。
- 【図6】 実施例2で得られた窒化物熱電材料の100~700℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。
  - 【図7】 実施例2で得られた窒化物熱電材料を、直流四端子法により測定



# 【符号の説明】

1・・・高温部用基板

2・・・低温部用基板

3···P型熱電変換材料

4···N型熱電変換材料

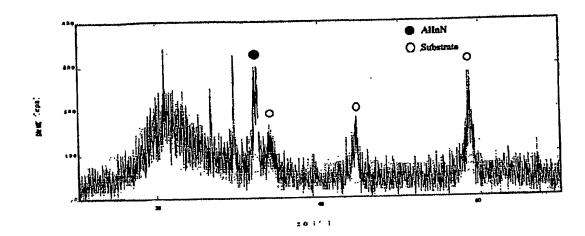
5・・・電極

6・・・導線

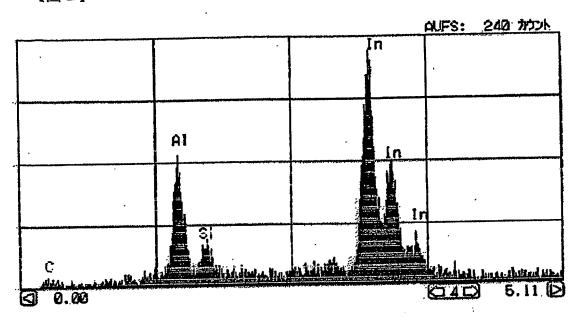


図面

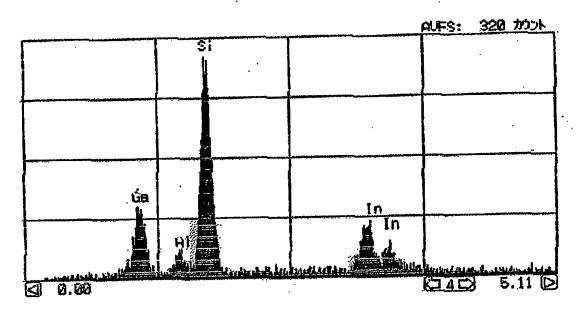
【図1】



【図2】

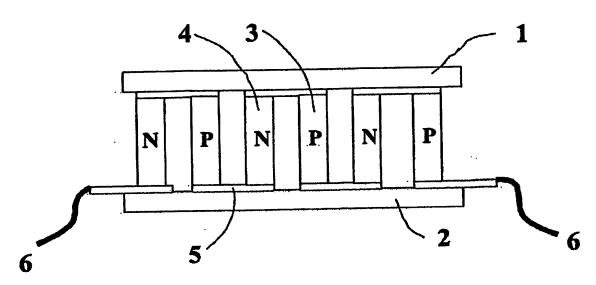


(a) EDX による AlInN の組成分析パターン



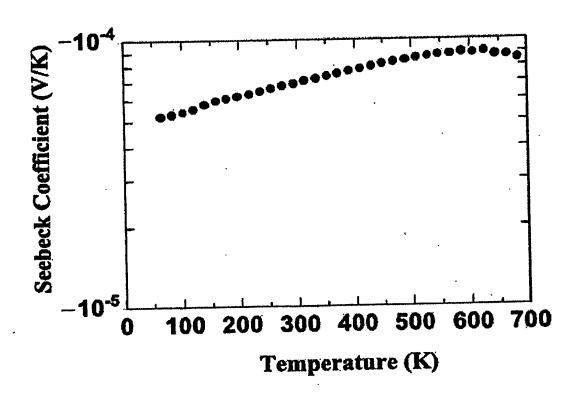
(b) EDX による GaAlInN 試料の組成分析パターン

【図3】



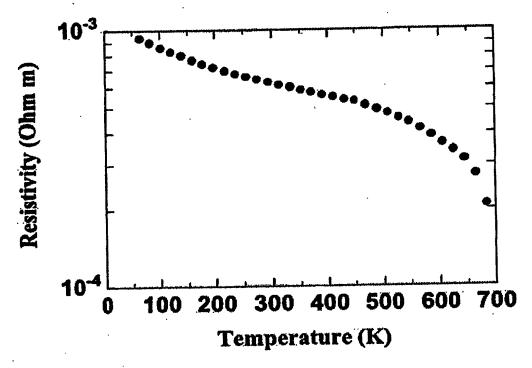
【図4】

Al  $_{0.5}$  In  $_{0.5}$  N

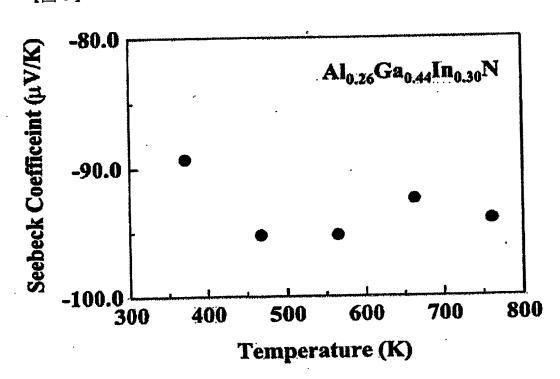


【図5】

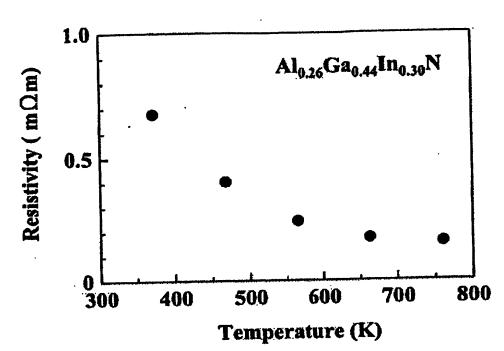
Al $_{0.5}$  In $_{0.5}$  N



【図6】



【図7]



【書類名】

要約書

#### 【要約】

【課題】 毒性の少ない元素により構成され、耐熱性及び化学的耐久性等に優れ 、高い熱電変換効率を有する熱電変換材料を提供する。

【解決手段】 一般式: $A1_zGa_yIn_xM_uR_vD_wN_s$  (式中、Mは遷移元素、Rは希土類元素及びDは第IV族または第II族元素からそれぞれ選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0\le z\le 0$ . 7、 $0\le y\le 0$ . 7、 $0.2\le x\le 1$ . 0、 $0\le u\le 0$ . 7、 $0\le v\le 0$ . 05、 $0\le w\le 0$ . 2及び $0.9\le s\le 1$ . 1の範囲であって、かつx+y+z=1である。)で表され、100 C以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が  $50\mu V/K$ 以上、電気抵抗率が $10^{-3}$   $\Omega$  m以下である窒化物熱電変換材料である。

【選択図】 なし

# 認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-219288

受付番号

50201111837

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成14年 7月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 7月29日

# 出願 人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所